

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Januar 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/006521 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/10

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, BY, CA, CN, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07344

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Juli 2002 (03.07.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:  
101 32 571.1 10. Juli 2001 (10.07.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREBS, Michael [DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE).

(54) Title: REACTIVE POLYURETHANES HAVING A REDUCED DIISOCYANATE MONOMERS CONTENT

(54) Bezeichnung: REAKTIVE POLYURETHANE MIT EINEM GERINGEN GEHALT AN MONOMEREN DIISOCYANATEN

(57) Abstract: The invention relates to reactive polyurethanes having an NCO-content of between 4 - 12 % and a monomer asymmetric diisocyanate content of between 0.01 0.3 %. Said reactive polyurethanes are obtained by reacting I) at least one monomer asymmetric diisocyanate having a molecular weight of between 160g/mol - 500g/mol with II) at least one diol having a molecular weight of between 60g/mol - 2000 g/mol, the ratio of the isocyanate groups to the hydroxyl groups being between 1.05: 1 2.0: 1, a) at a temperature between 20 °C - 130 °C, and b) optionally in the presence of a catalyst and c) optionally in the presence of an aprotic solvent without additional reconditioning and cleaning steps. Said reactive polyurethanes can be used for producing reactive adhesive and sealing products, having one or two components, foam in cans, sealing compounds, in addition to soft, hard and integral foam, which can, optionally, contain solvents in addition to components for producing reactive melt adhesives. A distinct advantage of said reactive polyurethanes compared to known reactive polyurethanes is containing a smaller proportion of monomer diisocyanates in the absence of by-products which occur in thermal conditions of reactive polyurethanes, and the method for the production thereof is particularly economical.

(57) Zusammenfassung: Es werden reaktive Polyurethane mit einem NCO-Gehalt von 4 bis 12% NCO und einem Gehalt an monomeren asymmetrischen Diisocyanaten von 0,01 bis 0,3% offenbart, die erhältlich sind durch Reaktion von I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160g/mol bis 500g/mol mit II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000 g/mol, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1 beträgt, a) bei der Temperatur von 20 °C bis 130 °C, sowie b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und c) gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte. Derartige reaktive Polyurethane eignen sich zur Herstellung von reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb- und Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie von Weich-, Hart- und Integralschäumen, die ggf. lösungsmittelhaltig sein können sowie als Komponente zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen. Wesentlicher Vorteil dieser reaktiven Polyurethane gegenüber bekannten reaktiven Polyurethanen mit geringem Anteil an monomeren Diisocyanaten ist die Freiheit von Nebenprodukten, wie sie üblicherweise bei der thermischen Aufarbeitung reaktiver Polyurethane entstehen und ein besonders kostengünstiges Herstellungsverfahren.

WO 03/006521 A1

## **"Reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten"**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, sowie deren Herstellung und deren Verwendung in reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie in Weich-, Hart- und Integralschäumen.

Reaktive Polyurethane verfügen über reaktive Endgruppen, die mit Wasser oder anderen Verbindungen, die über ein acides Wasserstoffatom verfügen, reagieren können. Diese Form der Reaktivität ermöglicht es, die reaktiven Polyurethane in verarbeitbarem Zustand (in der Regel flüssig bis hochviskos) in der gewünschten Art an den gewünschten Ort zu bringen und durch die Zugabe von Wasser oder anderen Verbindungen, die über ein acides Wasserstoffatom verfügen (in diesem Fall als Härter bezeichnet) auszuhärten.

Bei diesen sogenannten 2K-Systemen erfolgt die Zugabe des Härters in der Regel unmittelbar vor der Applikation, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems, wobei dem Verarbeiter nach der Härterzugabe nur noch eine begrenzte Verarbeitungszeit zur Verfügung steht.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, Polyurethane mit reaktiven Endgruppen ohne Zugabe von Härtern alleine durch die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit auszuhärten (1K-Systeme). Solche 1K-Systeme weisen gegenüber den 2K-Systemen in der Regel den Vorteil auf, dass für den Anwender das oft lästige Mischen der häufig viskosen Komponenten vor der Applikation entfällt.

Zu den üblicherweise in 1K- oder 2K-Systemen eingesetzten Polyurethanen mit reaktiven Endgruppen zählen beispielsweise die Polyurethane mit bevorzugt endständigen Isocyanat (NCO)-Gruppen.

Um Polyurethane mit endständigen NCO-Gruppen zu erhalten, ist es üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuss an monomeren Polyisocyanaten, in der Regel Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen.

-2-

Es ist bekannt, dass am Ende der Umsetzung, unabhängig von der Reaktionszeit, eine gewisse Menge des im Überschuss eingesetzten monomeren Diisocyanats übrig bleibt.

Störend wirkt sich ein Gehalt an monomeren Diisocyanat beispielsweise bei der Verarbeitung von Kleb- und Dichtstoffen auf Basis reaktiver Polyurethane aus.

Schon bei Raumtemperatur können Diisocyanate, wie IPDI oder TDI, einen nicht zu vernachlässigen Dampfdruck aufweisen. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauftrag gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsgerät auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind.

Während Dichtstoffe üblicherweise bei Raumtemperatur verarbeitet werden, findet die Verarbeitung von Klebstoffen häufig bei erhöhter Temperatur statt. So liegen die Verarbeitungstemperaturen von Schmelzklebstoffen zwischen 100°C bis 200°C, die von Kaschierklebstoffen zwischen 30°C und 150°C. Bei diesen Temperaturen und weiteren spezifischen Anwendungsparametern, wie z.B. Luftfeuchtigkeit, bilden beispielsweise die weitverbreiteten bicyclischen Diisocyanate, insbesondere Diphenylmethandiisocyanate, gas- und aerosolförmige Emissionen. Seitens des Anwenders werden daher aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeiteten Personen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Einhaltung der Atemluft, gesetzlich vorgegeben durch die höchstzulässige Konzentration von Arbeitsstoffen von Gas, Dampf oder Schwebstoff am Arbeitsplatz (jährlich aktualisierte MAK-Wert-Liste der technischen Regel TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales).

Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender ein Bedürfnis nach Produkten, die einen möglichst niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten aufweisen. Aber nicht nur die Anwendung von Reaktivklebstoffen, die noch monomeres Polyisocyanat enthalten, führt zu Problemen, sondern bereits auch das Inverkehrbringen. So fallen Stoffe und Zubereitungen, die beispielsweise mehr als 0,1 % freies MDI oder TDI enthalten, unter die Gefahrstoffverordnung und sind entsprechend zu kennzeichnen. Mit der Kennzeichnungspflicht sind spezielle Maßnahmen zur Verpackung und dem Transport verbunden.

Das Vorhandensein von monomeren, nicht umgesetzten Ausgangs-Diisocyanat führt auch in der Weiterverarbeitung häufig zu Problemen. So können monomere Diisocyanate aus der Beschichtung oder Verklebung in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein "wandern". Solche wandernden Bestandteile werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen und weiteren Metaboliten umgesetzt.

In Polyurethan-Integralschäumen, die beispielsweise bei der Herstellung von Lenkrädern in Kraftfahrzeugen verwendet werden, sind diese Migrate unerwünscht, da ein Kontakt der aus den migrierten Diisocyanaten entstandenen Amine mit der Haut nicht auszuschliessen ist.

Auch im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind Migrate unerwünscht. Einerseits kann die Wanderung der Migrate durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen, andererseits sind, abhängig von der Menge des migratfähigem freien monomeren Diisocyanates, lange Wartezeiten notwendig, bevor das Verpackungsmaterial „migratfrei“ ist und verwendet werden darf.

Der Gehalt der durch migrierte Diisocyanate entstehenden Amine, insbesondere der primären aromatischen Amine, muß unter der auf Anilin-hydrochlorid bezogenen Nachweisgrenze von 0,2 Mikrogramm Anilinhydrochlorid/100 ml Probe liegen (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BGVV, nach amtlicher Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG – Untersuchung von Lebensmitteln/Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wäßrigen Prüflebensmitteln).

Ein weiterer unerwünschter Effekt, der durch die Migration monomerer Diisocyanate hervorgerufen werden kann, ist der sogenannte Antisiegeleffekt bei der Herstellung von Beuteln oder Tragetaschen aus kaschierten Kunststoff-Folien: Häufig sind die kaschierten Kunststoff-Folien mit einem Gleitmittel auf Basis von Fettsäureamiden beschichtet. Durch Reaktion von migriertem monomeren Diisocyanat mit dem Fettsäureamid und/oder Feuchtigkeit werden an der Folienoberfläche Harnstoffverbindungen gebildet, die einen Schmelzpunkt besitzen, der über der Versiegelungstemperatur der Kunststoff-Folien liegen kann. Dadurch entsteht eine artfremde Antisiegel-Schicht zwischen den zu versiegelnden Folienteilen, die einer

einheitliche Siegel-Nahtbildung entgegenwirkt.

Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethanen und darauf basierenden reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäume mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert.

So beschreibt die **EP-A-316738** ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.-% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

Die **DE 3815237 A1** beschreibt ein Verfahren zur Reduzierung des Monomerengehalts von Urethan- oder Isocyanurat-modifizierten Polyisocyanaten auf Basis von 2,4-TDI oder dessen Gemisch mit bis zu 35 Gew.-% an 2,6-TDI oder IPDI. Die Monomerenreduzierung erfolgt durch ggf. Dünnschichtdestillation und anschließende Umsetzung mit Wasser.

Die **EP-A-0393903** beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so dass ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

Die **WO 01/40342** beschreibt reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzungen auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und

hochmolekularen Diisocyanaten, wobei in einer ersten Stufe eine Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomeren Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird und das hochmolekulare Diisocyanat beispielsweise durch Zugabe eines Nichtlösers für das hochmolekulare Diisocyanat vom monomeren Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird. In einem zweiten Schritt wird dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol zu einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt.

Die **DE 4136490 A1** betrifft lösungsmittelfreie 2K-Beschichtungs-, Dicht- und Klebstoffsysteme mit niedrigen Migrationswerten aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren. Die NCO-Präpolymere werden hergestellt durch Umsetzung von Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 bis 1,8 zu 1.

Tabelle 1 auf Seite 5 zeigt, daß nach der Lehre von **DE 4136490 A1** hergestellte MDI-Präpolymere einen Monomergehalt von größer 0,3% aufweisen.

Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an reaktiven Polyurethanen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich sowohl für den Einsatz als reaktive ein- und zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schmelzklebstoffe oder Kaschierklebstoffe, als auch zur Herstellung von Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen eignen.

Eine Aufgabe der Erfindung war es daher, Polyurethane für die Verwendung als Kleb- oder Dichtstoffe zur Verfügung zu stellen, die monomerefrei sind oder einen möglichst niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten aufweisen. Idealerweise sollen diese Polyurethane frei von einer Kennzeichnungspflicht sein.

Zur Erzielung des niedrigen Anteils an monomeren Diisocyanaten werden nach dem Stand der Technik teilweise aufwendige und kostenintensive Reinigungsschritte durchgeführt. Konkrete Beispiele sind das Entfernen von überschüssigen monomeren Diisocyanaten durch selektive Extraktion,

beispielsweise mit überkritischem Kohlendioxid, Dünnschichtdestillation, Dünnschichtverdampfung oder das Ausfällen des reaktiven Polyurethans aus dem Reaktionsgemisch mit monomeren Diisocyanaten. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es daher, reaktive Polyurethane zur Verfügung zu stellen, die ohne die aufwendigen Aufarbeitungsschritte einen niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von reaktiven Polyurethanen mit einem NCO-Gehalt von 4-12% NCO und einem Gehalt an monomeren asymmetrischen Diisocyanaten von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, erhältlich durch Reaktion von

- I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
- II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol.

wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1 beträgt,

- a) bei einer Temperatur von 20°C bis 130°C, bevorzugt von 25°C bis 100°C, insbesondere bevorzugt von 40°C bis 75°C, sowie
- b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und
- c) gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels,

ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Das so erhaltene reaktive Polyurethan enthält 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,02 bis 0,08 Gew.-% monomeres asymmetrisches Diisocyanat.

Im Rahmen dieser Erfindung sind unter reaktiven Polyurethanen Verbindungen zu verstehen, die bei Raumtemperatur fest, pastös oder flüssig sind, Urethangruppen enthalten und über noch freie Isocyanat (NCO)-Gruppen verfügen.



-7-

Der NCO-Gehalt in diesem erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan beträgt 4 bis 12 % NCO, bevorzugt 4,5 bis 10 % NCO und insbesondere bevorzugt 5 bis 8 % NCO.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethans, gemessen nach Brookfield (ISO 255), beträgt bei 100°C 20 mPas bis 3000 mPas, bevorzugt 25mPas bis 2000 mPas.

Monomere asymmetrische Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von 160g/mol bis 500g/mol, die NCO-Gruppen mit einer unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Diolen besitzen. Die unterschiedliche Reaktivität der NCO-Gruppen des Diisocyanats entsteht durch unterschiedlich benachbarte Substituenten zu den NCO-Gruppen am Molekül, die beispielsweise durch sterische Abschirmung die Reaktivität der einen NCO-Gruppe im Vergleich zur anderen NCO-Gruppe herabsetzen und/oder durch unterschiedliche Bindung einer NCO-Gruppe an den Molekülrest, beispielsweise in Form einer primären oder sekundären NCO-Gruppe.

Beispiele für geeignete aromatische asymmetrische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-MDI-Isomeren und 1,3-Phenylendiisocyanat.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische asymmetrische Diisocyanate sind z.B. 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan oder Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate, insbesondere hydriertes MDI in isomerenreiner Form, bevorzugt hydriertes 2,4'-MDI.

Beispiele für aliphatische asymmetrische Diisocyanate sind 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und Lysindiisocyanat.

Der Einsatz von 2,2'/2,4'/4,4'-MDI-Mischungen beispielsweise zur Herstellung von Polyurethan-(PUR)-Klebstoffen, die einen Anteil des 2,4'-MDI-Isomeren von über 75 % in der Mischung haben, sind lange Zeit bekannt.

Im Rahmen der Erfindung wird als monomeres asymmetrisches Diisocyanat das Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat (2,4'-MDI) mit einem Gehalt an 4,4'-MDI und 2,2'-MDI von kleiner 25 %, bevorzugt von kleiner 5 % und insbesondere bevorzugt von kleiner 2,5 % eingesetzt. Insbesondere liegt der Gehalt an 2,2'-MDI unter 0,4 %.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die Polyisocyanate oder verkappten Polyisocyanate dem Reaktionsgemisch aus monomeren asymmetrischen Diisocyanat und Diol zugegeben, nachdem sich das monomere asymmetrische Diisocyanat bereits weitestgehend umgesetzt hat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung wird möglichst selektiv die reaktivere NCO-Gruppe des monomeren asymmetrischen Diisocyanates mit einer Schutzgruppe blockiert. Das Blockierungsmittel ist dabei so gewählt, daß es bei der Umsetzung der weniger reaktiven NCO-Gruppe des blockierten monomeren asymmetrischen Diisocyanats mit dem entsprechenden Polyol nicht abspaltet, daß heißt, die Umsetzung erfolgt unter relativ milden Bedingungen, beispielsweise bei Temperaturen bis maximal 70°C und ggf. in Gegenwart eines apolaren Lösungsmittels. Zur Überwindung der Isocyanat-Blockierung und damit zur Aktivierung des mit dem blockierten Isocyanat aufgebauten Reaktivklebstoffs muß eine thermische Aktivierung durchgeführt werden. Aktivierungstemperaturen für solche PU-Reaktivklebstoffe liegen etwa im Bereich von 70°C bis 180°C.

Vorzugsweise wird während oder nach der Aktivierung das Blockierungsmittel aus dem Reaktionsansatz entfernt, beispielsweise durch Destillation.

Die Blockierung kann mit den üblichen Mitteln erfolgen, z.B. Butanonoxim, Phenol, Acetessigester, Malonester, Dimethylpyrazol oder Caprolactam. Vorzugsweise wird Caprolactam verwendet, es sind jedoch auch Kombinationen aus mehreren der genannten Verbindungen möglich.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane verwendeten Diöle haben ein Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol, bevorzugt von 200g/mol bis 1500g/mol. Maßgeblich für das Molekulargewicht ist die OH-Zahl des Diöls, bestimmt nach DIN 53240.

Grundsätzlich können hierfür alle linearen oder schwach verzweigten C2-C18-Alkandiole verwendet werden. Weiterhin können die niedermolekularen Polyether verwendet werden sowie niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte von aromatischen Dihydroxyverbindungen (Diphenolen).

Insbesondere sind Diöle geeignet, die über sekundäre Hydroxy-Gruppen verfügen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Diöle sind Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol, Homopolymere des Polyethylenglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von bis 2000, Homopolymere des Polypropylenglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von bis 2000, Blockcopolymere und statistische (Random-) Copolymere aus Ethylenglycol und Propylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel  $M_n$ ) von bis 2000, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Diöle.

Weiterhin werden als Diöle Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether eingesetzt. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglycol, Propylenglycol, den isomeren Butandiolen, Hexandiolen oder 4,4'-Dihydroxy-Diphenylpropan mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Gemischen aus zwei oder mehr davon.

-10-

In einer besonders Ausführungsform der Verbindung werden die monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit einem Gemisch aus Diol und Polyol umgesetzt. Bevorzugt enthält diese Mischung 1 bis 40 Gew.-% eines Polyols aus der Gruppe Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei die Polyole mit den oben genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen umgesetzt werden können. Geeignet sind sowohl Random- als auch Block-Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100g/mol bis 1800g/mol.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch aus einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60 g/Mol bis 2000 g/Mol und einem Polyol mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 2000g bis 20000 g/Mol, bevorzugt von 4000 bis 8000 g/Mol, eingesetzt. Als Polyol geeignet ist beispielsweise ein Polymer ausgewählt aus einer Gruppe enthaltend Polyester, Polyether, Polyacetale oder Polycarbonate. Der Anteil des Polyols im Gemisch mit Diol beträgt 5 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane enthalten bevorzugt zusätzlich Katalysatoren, die die Bildung des reaktiven Polyurethans bei der Herstellung beschleunigen. Es wurde überraschend gefunden, daß insbesondere der Einsatz von metallorganischen Verbindungen als Katalysator zu Polyurethanen mit sehr geringen Restmonomergehalt führt. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z.B. die metallorganischen Verbindungen des Zinns, Bleis, Eisens, Titans, Wismuts oder Zirkoniums, wie Tetraisopropyltitanat, Blei-Phenyl-Ethyl-Dithiocarbaminat, Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn(IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylelessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Besonders bevorzugte Katalysatoren im Rahmen der Erfindung sind

metallorganische Verbindungen aus der Gruppe der Zinn (IV)-Verbindungen. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, -dichlorid, -bisdodecylmercaptid, Tributylzinnacetat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinntris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ , wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Als Bismut-organische Verbindungen werden insbesondere Bismut-Carboxylate eingesetzt, wobei die Carbonsäuren 2 bis 20 C-Atome, bevorzugt 4 bis 14-Atome, besitzen. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Isobuttersäure sowie 2-Ethylhexansäure. Es können auch Mischungen von Bismutcarboxylaten mit anderen Metallcarboxylaten, beispielsweise Zinn-carboxylaten eingesetzt werden.

Weitere einsetzbare Katalysatoren sind Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate. Hierbei ist zu beachten, daß diese Katalysatoren unter Umständen unerwünschte Nebenreaktionen, beispielsweise die Trimerisation, katalysieren.

-12-

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethanen mit einem NCO-Gehalt von 4-12% NCO und einem Gehalt an monomeren asymmetrischen Diisocyanaten von 0,01 bis 0,3 Gew.-% durch Reaktion von

- I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
- II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol,

wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1 beträgt,

- a) bei einer Temperatur von 20°C bis 130°C, bevorzugt von 25°C bis 100°C, sowie
- b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und
- c) gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels,

ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Die Reaktion der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen erfolgt bei einer Temperatur zwischen 20°C bis 130°C, bevorzugt zwischen 25 bis 100°C und insbesondere bevorzugt zwischen 40 bis 75°C.

In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen bei Raumtemperatur.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen zwischen 50°C und 80°C ohne kontinuierliche mechanische Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, des Reaktionsgemisches.

Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion anstelle eines Reaktors in einem Fass, Container oder Tank durchgeführt werden kann.

In einer besonders bevorzugte Ausführungsform wird die Reaktion zwischen 30°C und 100°C in Gegenwart einer Zinn (IV)-Verbindung als Katalysator durchgeführt.

Das NCO/OH-Verhältnis in der ersten Reaktionsstufe beträgt 1,1 bis 2,0 bevorzugt 1,2 bis 1,95 und insbesondere bevorzugt 1,4 bis 1,9.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Selektivität der Reaktion weiter erhöht, indem die monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen in aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. Der gewichtsmäßige Anteil von monomeren asymmetrischen Diisocyanaten und Diolen in der Mischung mit dem aprotischen Lösungsmittel liegt bei 20 – 80 Gew.-%, bevorzugt 30 – 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 35 – 50 Gew.-%. Die Umsetzung in den aprotischen Lösungsmitteln erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 100 °C, bevorzugt 25 °C bis 80 °C und insbesondere bevorzugt von 40 °C bis 75 °C. Unter aprotischen Lösungsmitteln sind beispielsweise halogenhaltige organische Lösungsmittel zu verstehen, bevorzugt werden aber Aceton, Methylisobutylketon oder Ethylacetat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird nach Abschluss der Reaktion das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene reaktive Polyurethan enthält maximal 0,3 Gew.-%, vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-% und insbesondere maximal 0,03 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das reaktive Polyurethan. Der Gewichts-Anteil des monomeren Diisocyanates wird gaschromatographisch, mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethans, gemessen nach Brookfield (ISO 2555), beträgt bei 100 °C 20 mPas bis 3000 mPas, bevorzugt 50 mPas bis 1500 mPas und insbesondere bevorzugt 100 mPas bis 1000 mPas.

Das derartig hergestellte monomerenfreie bzw. monomerenarme reaktive Polyurethan wird in einem zweiten Reaktionsschritt bei 90° bis 150° C, bevorzugt 110 ° bis 130 °C in an sich bekannter Weise mit Polyolen zu einer reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt. Dabei beträgt das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1 bis 5:1. Da das reaktive Polyurethan bereits weitestgehend monomerenfrei ist, können im zweiten Reaktionsschritt auch höhere NCO/OH-Verhältnisse bis 10:1 verwendet werden.

Als Polyole können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure Korksäure, Undecandisäure Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-



funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung wird in dem zweiten Reaktionsschritt eine Verbindung verwendet, welche sowohl mindestens eine durch Bestrahlung polymerisierbare funktionelle Gruppe als auch mindestens ein acides Wasserstoffatom aufweist.

Unter einer ein acides Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung wird eine Verbindung verstanden, die ein nach dem Zerewittinoff Test bestimmbares, an ein N-, O- oder S-Atom gebundenes, aktives Wasserstoffatom aufweist. Hierunter fallen insbesondere die Wasserstoffatome von Wasser, Carboxy-, Amino-, Imino-, Hydroxy-, und Thiolgruppen.

Unter Bestrahlung ist insbesondere die Bestrahlung mit UV-Licht oder mit Elektronenstrahlen zu verstehen. Besonders bevorzugt weist die Verbindung als durch Bestrahlung mit UV-Licht oder mit Elektronenstrahlen polymerisierbare funktionelle Gruppe, eine Gruppe mit olefinisch ungesättigter Doppelbindung auf. Die molare Masse der Verbindung liegt im Bereich von 100 bis 15 000 g/mol, bevorzugt von 100 bis 10 000 g/mol und besonders bevorzugt von 100 bis 8000 g/mol.

Es sind alle üblicherweise in Klebstoffen einsetzbaren polymeren Verbindungen geeignet, beispielsweise Polyacrylate, Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyacetale, Polyurethane, Polyolefine, oder Kautschukpolymere wie Nitril- oder Styrol/Butadien-Kautschuk, sofern sie mindestens eine durch Bestrahlung mit UV-Licht oder mit Elektronenstrahlen polymerisierbare funktionelle Gruppe und mindestens ein acides Wasserstoffatom aufweist.

Vorzugsweise werden jedoch Polyacrylate, Polyesteracrylate, Epoxyacrylate oder Polyurethanacrylate eingesetzt, da die genannten Polymeren eine besonders einfache Möglichkeit bieten, die erfindungsgemäß erforderlichen funktionellen Gruppen am Polymermolekül anzubringen.

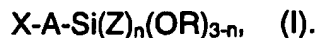
Geeignet sind lineare und/oder schwach verzweigte OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Solche Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die OH-Gruppen

tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen erhältlich, wobei der Alkohol in der Regel nur in einem leichten Überschuß vorliegt. Hierzu geeignete, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Acrylatester bzw. Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Acrylester-Copolymer-Polyole können beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxyfunktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so dass es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

Unter bestimmten Umständen, insbesondere bei Anwesenheit von Wasser, beispielsweise auf feuchten Oberflächen, kann es bei der Anwendung von Reaktivklebstoffen auf Basis von Polyurethan-Prepolymeren mit NCO-Endgruppen zur Entwicklung von Kohlendioxid kommen, was beispielsweise nachteilige Effekte auf die Oberflächenstruktur haben kann. Weiterhin haften solche Reaktivklebstoffe häufig nicht auf glatten inerten Oberflächen, beispielsweise auf Oberflächen aus Glas, Keramik, Metall oder dergleichen, was in manchen Fällen die Verwendung eines Primers vor Auftrag des Reaktivklebstoffes notwendig macht. Um eine feste und dauerhafte Verbindung von Reaktivklebstoffen auf Polyurethanbasis und beispielsweise den oben genannten Oberflächen zu ermöglichen, wird als reaktive Endgruppe eine Silicium-organische Verbindung, bevorzugt eine Alkoxysilangruppe, mit der allgemeinen Strukturformel (I) in dem zweiten Reaktionsschritt verwendet:

-17-



X steht dabei für einen Rest mit mindestens einer reaktiven funktionellen Gruppe mit acidem Wasserstoff, beispielsweise für einen Rest der mindestens eine OH-, SH-, NH-, NH<sub>2</sub>-COOH oder Anhydridgruppe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Gruppen aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X für OH, SH, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH, (HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N oder NH<sub>2</sub>, A für CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylenrest mit 2 bis etwa 12 C-Atomen oder für einen Arylenrest mit etwa 6 bis etwa 18 C-Atomen oder einem Arylenalkylenrest mit etwa 7 bis etwa 19 C-Atomen oder einen mit Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituierten Siloxanrest mit etwa 1 bis etwa 20 Si-Atomen, Z steht für -O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest oder Alkoxyrest mit 2 bis etwa 12 C-Atomen und R steht für -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 2 bis etwa 12 C-Atomen. Die Variable n steht in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung für 0, 1 oder 2.

Prinzipiell richtet sich die Auswahl des Polyols oder der Polyole nach der Verwendungsart dieser Polyurethan-Zusammensetzung mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen.

Bei hochviskosen oder pastösen flüssigen Kleb-/Dichtstoffen werden vorzugsweise zumindest überwiegend flüssige Polyole eingesetzt. Bei zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen kann die eine Komponente die Polyurethan-Zusammensetzung mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen enthalten und die zweite Komponente ein hydroxyfunktionelles Polyol oder hydroxyfunktionelles Polyurethan. Es kann aber auch das erfindungsgemäße reaktive Polyurethan als Härter für eine hydroxyfunktionelle Komponente verwendet werden, wobei die hydroxyfunktionelle Komponente entweder eines oder mehrerer der vorgenannten Polyole oder ein hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer enthält.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane zur Herstellung reaktiver Schmelzklebstoffe (PUR-Hotmelts) werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, dass die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, dass feste amorphe und/oder feste kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, dass ein erheblicher Anteil an kurzkettigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind. Auswahlkriterien für die Polyole finden sich z.B. in dem Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller in „Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters“, „Adhesive Age“, November 1987, Seite 32 bis 35.

Literatur bekannte PUR-Hotmelts verfestigen sich bei Abkühlung durch Kristallisation oder amorphes Erstarren des Weichsegments (beispielsweise ein Polyesterblock). Durch Umsetzung von 2,4'-MDI mit > 97% 2,4'-MDI-Anteil und überwiegend kristallinen Diolen mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol wird ein reaktives Polyurethan mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 120°C erhalten. Dieses Polyurethan wird in Kombination mit insbesondere flüssigen Polyol-Härtern als Hotmelt mit den üblichen Applikationstechnologien auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen und bewirkt während des Abkühlvorgangs eine schnelle Abbindung mit hoher Anfangsfestigkeit.

Um die Bildung der reaktiven Polyurethan- Zusammensetzung bei der Herstellung und/oder die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Kleb-/Dichtstoffes zu beschleunigen, können neben den bereits metallorganischen Katalysatoren auch aliphatische tertiäre Amine dem erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan zugesetzt werden.

Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Konkret genannt seien: Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diet-

hanohexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A 1, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, oder auch ungesättigte bicyclische Amine, z. B. Diazabicycloundecen (DBU) sowie Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin. Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind jedoch die Derivate des Morpholins. Konkrete Beispiele für geeignete Morpholino-Verbindungen sind Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) propyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) butyl) amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino) ethyl) amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether.

Die vorgenannten Morpholin-Derivate weisen eine besonders hohe katalytische Aktivität, insbesondere der Wasser- (Feuchtigkeits-) Isocyanat-Reaktion, auf. Deshalb sind bereits sehr niedrige Katalysatorkonzentrationen hocheffizient für Vernetzung bzw. Aushärtung der reaktiven Kleb-/Dichtstoffe, Montageschäume, Vergussmassen sowie der Weich-, Hart- und Integralschäume.

Die Konzentrationen des dem erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan zugesetzten Katalysators in der Klebstoff-Formulierung können zwischen 0,001 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,9 Gew.-% liegen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße reaktive Polyurethan oder die erfindungsgemäße reaktive Polyurethan-Zusammensetzung ggf. zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder Lösungsmittel enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das reaktive Polyurethan oder die reaktive Polyurethan-Zusammensetzung überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane beziehungsweise die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen in Schmelzklebstoffen, Kaschierklebstoffen oder Kleb-/Dichtstoffen eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze

sowie Füllstoffe (z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z.B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z.B. Bentone, pyrogene Kieselsäuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasten bzw. Pigmente enthalten.

Vorzugsweise in reaktiven Schmelzklebstoffen eignen sich als haftungsverstärkende Zusätze insbesondere wanderungsfähige Polyisocyanate, wobei diese einen wesentlich geringeren Dampfdruck als MDI aufweisen sollen.

Als wanderungsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanate mit wesentlich geringerem Dampfdruck als MDI kommen dabei hauptsächlich Triisocyanate in Frage, wie zum Beispiel der Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat sowie insbesondere die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI). Zu den letzteren gehören hauptsächlich das Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, das 4-Isocyanato- $\alpha$ -1-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha$ -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, das 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- $\alpha'$ -(p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, das 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol sowie deren Mischungen, gegebenenfalls mit einem geringfügigem Anteil an höherfunktionellen Homologen. Da die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates analog zum Diphenylmethandiisocyanat durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin mit nachfolgender Phosgenierung hergestellt werden, sind im technischen Gemisch der trifunktionellen Homologen des MDI auch noch Anteile an Diisocyanat vorhanden, dieser darf jedoch nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Triisocyanatmischung, betragen und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.-%.

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen

-22-

Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch bei diesen Addukten gelten die oben genannten Einschränkungen bezüglich des Diisocyanatgehaltes und der höherfunktionellen Bestandteile.

Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylen-diisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet, sofern der Anteil an Diisocyanaten <1 Gew.-% beträgt und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.-% ist.

Wegen ihrer guten Verfügbarkeit sind dabei die vorgenannten Trimerisierungsprodukte des HDI und des IPDI besonders bevorzugt.

Die vorgenannten wanderungsfähigen Polyisocyanate können direkt bei der zweiten Reaktionsstufe zur Herstellung der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung mitverwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer separaten Zumischung der haftungsverstärkenden, wanderungsfähigen Polyisocyanate bei einem späteren Formulierungsschritt.

Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff kann zum Erreichen bestimmter zusätzlicher Eigenschaften, wie thermischer und chemischer Beständigkeit, noch ein Zusatz von Epoxidharzen, Phenolharzen, Novolaken, Resolen oder Melaminharzen und ähnliches notwendig sein. Außerdem können in diesem Falle die reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen auch in Lösung hergestellt werden, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die bevorzugten Lösungsmittel haben dabei einen Siedebereich von etwa 50°C bis 140°C. Obwohl auch halogenierte Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden ganz besonders Ethylacetat, Methyläthylketon (MEK) oder Aceton bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane und die daraus hergestellten reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen werden in reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie in Weich-, Hart- und Integralschäumen verwendet. Die Verwendung geschieht beispielsweise wie bei üblichen bekannten Polyurethan-Kleb-/



Dichtstoffe als reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoff, als reaktiver Schmelzklebstoff oder als lösungsmittelhaltiger Klebstoff in ein- oder zweikomponentiger Form. Wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen ist der signifikant niedrige Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb 500g/mol. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten monomerarmen reaktiven Polyurethanen ist wirtschaftlicher Art, da die Monomerarmut ohne aufwendige und kostspielige Aufarbeitungsschritte erzielt wird. Durch die schonende, selektive Reaktion werden reaktive Polyurethane erhalten, die beispielsweise frei sind von den üblicherweise bei thermischen Aufarbeitungsschritten anfallenden Nebenprodukten wie Vernetzungs- oder Depolymerisationsprodukten. Durch die selektive Reaktion asymmetrischer Diisocyanate mit sekundären Diolen werden sterisch abgeschirmte reaktive Polyurethane erhalten, die Polyurethan-Schmelzklebstoffe mit ausgezeichneter Schmelzstabilität ergeben.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

**Beispiele****1. Herstellung von reaktiven Polyurethanen**

Die reaktiven Polyurethane gemäß Tabelle 1 wurden hergestellt, indem ein reines 2,4'-MDI mit einem Gehalt an 2,4'-Isomeren von mindestens 97,5% als monomeres asymmetrisches Diisocyanat vorgelegt und auf 50 °C aufgeheizt wurde. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und handelsübliches Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von ca. 760 innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Die Mischung wurde durch Zugabe von 0,03% Tosylisocyanat acidifiziert. Bei einer Reaktionstemperatur von 60°C (Thermostat) wurde die Umsetzung über einen Zeitraum von 22 Stunden und bei einer Reaktionstemperatur von 130°C über einen Zeitraum von 4 Stunden fortgeführt.

Das NCO/OH-Verhältnis ist der Spalte „Index“ in Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tab. 1**

Produkt	Index	Reaktionstemperatur	Katalysator	MDI-Gehalt
A	1,7	130°C	Ohne	1,4%
B	1,7	60°C	Ohne	0,9%
C	1,5	130°C	Ohne	0,5%
D	1,5	60°C	Ohne	0,2%
E	1,5	60°C	0,1% DMDEE	0,18%
F	1,5	60°C	0,01% DBTL	0,06%

**Tab. 2**

Produkt	NCO-Gehalt :		Viskosität bei 130°C
	theor.	/ gefunden	
D	3,66%	3,52%	210 mPas
F	3,66%	3,35%	370 mPas

## **2. Umsetzung der reaktiven Polyurethane mit Polyolen**

Das reaktive Polyurethan F (Tabelle 1) sowie handelsübliches reines 4,4'-MDI wurden nach bekannter Art mit einem hydroxyfunktionellen Polyester aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, mit einer OH-Zahl 30 bei einem Indexwert von 2,2 und einer Reaktionstemperatur von 130°C umgesetzt.

**Tab. 3**

	<b>PU-Zusammensetzung aus Dynacoll 7380 und</b>	
	<b>Produkt F (Erfindungsgemäß)</b>	<b>4,4'-MDI (Vergleich)</b>
Viskosität bei 130°C	24.800 mPas	6.200 mPas
Offene Zeit	70 s	45 s
Abbindezeit	25 s	25 s
MDI-Monomergehalt	< 0,1% (an der Nachweisgrenze)	2,9%

Die PU-Zusammensetzung gemäß Spalte 1 von Tabelle 3 zeigt gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Die Haftung auf Kunststoffen, wie beispielsweise ABS und w-PVC Folien für die Fensterprofilummantelung ist sehr gut, auch nach Alterung über 7 Tage bei 95°C und 95% r.F. Demgegenüber platzt die PU-Zusammensetzung gemäß Spalte 2 der Tabelle 3 spröde ab.

**Patentansprüche**

- 1) **Reaktive Polyurethane mit einem NCO-Gehalt von 4 bis 12% NCO und einem Gehalt an monomeren asymmetrischen Diisocyanaten von 0,01 bis 0,3%, erhältlich durch Reaktion von**
  - I. **mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit**
  - II. **mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 2000 g/mol,****wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1 beträgt,**
  - a) **bei einer Temperatur von 20°C bis 130°C, sowie**
  - b) **gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und**
  - c) **gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels,****ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.**
- 2) **Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei 100 °C, gemessen nach Brookfield (ISO 2555), 20 mPas bis 3000 mPas beträgt.**
- 3) **Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das monomere asymmetrische Diisocyanat ausgewählt wird aus der Gruppe aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Diisocyanate, insbesondere alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-MDI-Isomeren, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-**

-27-

Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und Lysindiisocyanat.

- 4) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das asymmetrische Diisocyanat Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat (2,4'-MDI) mit einem Gehalt an 4,4'-MDI und 2,2'-MDI von kleiner 25 % ist.
- 5) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diol ein lineares oder schwach verzweigtes C2-C18-Alkandiol ist.
- 6) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine metallorganische Verbindung des Zinns, Bleis, Eisens, Titans, Wismuts oder Zirkoniums ist, wie Tetraisopropyltitanat, Blei-Phenyl-Ethyl-Dithiocarbaminat, Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat.
- 7) Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethanen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Reaktion von
  - I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
  - II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol,wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1 beträgt und die Reaktion
  - a) bei einer Temperatur von 20°C bis 130°C, sowie
  - b) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und
  - c) gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels,ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte durchgeführt wird.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion zwischen 30 °C und 130 °C in Gegenwart einer Zinn-(IV)-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

- 9) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und hergestellt nach einem der Ansprüche 7 oder 8 zur Herstellung reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoffe.
- 10) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach Anspruch 9 zur Herstellung reaktiver Schmelzklebstoffe und lösungsmittelfreier oder lösungsmittelhaltiger Kaschierklebstoffe.
- 11) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und hergestellt nach einem der Ansprüche 7 oder 8 zur Herstellung von Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/07344

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 02458 A (HENKEL ) 11 January 2001 (2001-01-11) page 6, line 1 -page 10, line 11 page 18, line 17 - line 31 page 25, line 11 - line 18 page 27, line 11 - line 14; claims 1,4; table 1 ---	1-3,7
X	DE 41 36 490 A (BAYER) 13 May 1993 (1993-05-13) page 5, line 20 - line 21; example C ---	1,3
X	US 4 623 709 A (BAURIEDEL) 18 November 1986 (1986-11-18) column 2, line 12 -column 4, line 14; claims 1,2,5-9; examples 1-3 --- -/--	1-3,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2002

Date of mailing of the international search report

20/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/07344

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 998 538 A (MECKEL ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 2, line 12 -column 3, line 15; example B4 -----	1,3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07344

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0102458	A	11-01-2001	AU 6688000 A BR 0012089 A DE 10030908 A1 WO 0102458 A1 EP 1189961 A1 NO 20016418 A TR 200103451 T2	22-01-2001 02-04-2002 08-02-2001 11-01-2001 27-03-2002 28-02-2002 22-04-2002
DE 4136490	A	13-05-1993	DE 4136490 A1 WO 9309158 A1	13-05-1993 13-05-1993
US 4623709	A	18-11-1986	DE 3401129 A1 AT 50275 T CA 1255035 A1 DE 3481312 D1 DK 11885 A EP 0150444 A2 JP 1921593 C JP 6045667 B JP 60161416 A ZA 8500277 A	18-07-1985 15-02-1990 30-05-1989 15-03-1990 15-07-1985 07-08-1985 07-04-1995 15-06-1994 23-08-1985 25-09-1985
US 5998538	A	07-12-1999	DE 4232015 A1 AT 151788 T CA 2106651 A1 DE 59306167 D1 EP 0590398 A1 ES 2100410 T3 JP 6184517 A	31-03-1994 15-05-1997 25-03-1994 22-05-1997 06-04-1994 16-06-1997 05-07-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07344

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 02458 A (HENKEL ) 11. Januar 2001 (2001-01-11) Seite 6, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 11 Seite 18, Zeile 17 - Zeile 31 Seite 25, Zeile 11 - Zeile 18 Seite 27, Zeile 11 - Zeile 14; Ansprüche 1,4; Tabelle 1	1-3,7
X	DE 41 36 490 A (BAYER) 13. Mai 1993 (1993-05-13) Seite 5, Zeile 20 - Zeile 21; Beispiel C	1,3
X	US 4.623 709 A (BAURIEDEL) 18. November 1986 (1986-11-18) Spalte 2, Zeile 12 - Spalte 4, Zeile 14; Ansprüche 1,2,5-9; Beispiele 1-3	1-3,7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07344

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 998 538 A (MECKEL ET AL)  7. Dezember 1999 (1999-12-07)  Spalte 2, Zeile 12 -Spalte 3, Zeile 15;  Beispiel B4</p> <p>-----</p>	1,3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07344

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0102458 A	11-01-2001	AU 6688000 A	22-01-2001
		BR 0012089 A	02-04-2002
		DE 10030908 A1	08-02-2001
		WO 0102458 A1	11-01-2001
		EP 1189961 A1	27-03-2002
		NO 20016418 A	28-02-2002
		TR 200103451 T2	22-04-2002
DE 4136490 A	13-05-1993	DE 4136490 A1	13-05-1993
		WO 9309158 A1	13-05-1993
US 4623709 A	18-11-1986	DE 3401129 A1	18-07-1985
		AT 50275 T	15-02-1990
		CA 1255035 A1	30-05-1989
		DE 3481312 D1	15-03-1990
		DK 11885 A	15-07-1985
		EP 0150444 A2	07-08-1985
		JP 1921593 C	07-04-1995
		JP 6045667 B	15-06-1994
		JP 60161416 A	23-08-1985
		ZA 8500277 A	25-09-1985
US 5998538 A	07-12-1999	DE 4232015 A1	31-03-1994
		AT 151788 T	15-05-1997
		CA 2106651 A1	25-03-1994
		DE 59306167 D1	22-05-1997
		EP 0590398 A1	06-04-1994
		ES 2100410 T3	16-06-1997
		JP 6184517 A	05-07-1994

## Reactive Polyurethanes Having a Reduced Diisocyanate Monomers Content

This invention relates to reactive polyurethanes with a low content of monomeric diisocyanates, to their production and to their use in reactive one- and two-component adhesives/sealants, assembly foams, potting compounds and in flexible, rigid and integral foams.

5        Reactive polyurethanes have reactive terminal groups which are capable of reacting with water or other compounds which contain an acidic hydrogen atom. This form of reactivity enables the reactive polyurethanes to be brought in the required form to the required place in the processable state (generally liquid to highly viscous) and to cure by the addition of water  
10       or other compounds containing an acidic hydrogen atom (known in this case as hardeners). With these so-called two-component systems, the hardener is generally added immediately before application, normally using a mixing and dosing system, only a limited processing time being available to the processor after addition of the hardener. However, polyurethanes  
15       containing reactive terminal groups can also be cured without the addition of hardeners, i.e. solely by reaction with atmospheric moisture (one-component systems). One-component systems generally have the advantage over two-component systems that the user is spared the often laborious mixing of the frequently viscous components before application.  
20       The polyurethanes terminated by reactive groups which are normally used in one-component or two-component systems include, for example, the polyurethanes containing preferably terminal isocyanate (NCO) groups.

      In order to obtain NCO-terminated polyurethanes, it is common practice to react polyhydric alcohols with an excess of monomeric  
25       polyisocyanates – generally diisocyanates. It is known that, irrespective of

the reaction time, a certain quantity of the monomeric diisocyanate used in excess is left over after the reaction. The presence of monomeric diisocyanate is problematical, for example, in the processing of adhesives and sealants based on reactive polyurethanes. Even at room temperature, diisocyanates, such as IPDI or TDI, have a significant vapor pressure. This significant vapor pressure is serious above all in the case of spray application because, in this case, significant quantities of isocyanate vapors can occur over the application unit. Isocyanate vapors are toxic in view of their irritating and sensitizing effect. Whereas sealants are normally applied at room temperature, adhesives are frequently applied at elevated temperatures. Thus, the application temperatures for hotmelt adhesives are in the range from 100 to 200°C while those for lamination adhesives are in the range from 30 to 150°C. At temperatures of this order in conjunction with other specific application parameters, such as air humidity for example, the widely used bicyclic diisocyanates (particularly diphenylmethane diisocyanates), for example, form gaseous and aerosol-like emissions. Accordingly, the user has to take elaborate measures to protect the people responsible for applying the product, more particularly elaborate measures for keeping the surrounding air fit to inhale, as legally stipulated by the maximum permitted concentration of working materials as gas, vapor or particulate matter in the air at the workplace (annually updated **“MAK-Wert-Liste der Technischen Regel TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales”**).

Since protective and cleaning measures generally involve considerable financial investment or costs, there is a need on the part of the user for products which have a low content of monomeric diisocyanates. However, problems are caused not only by the use, but also the by the marketing of reactive adhesives which still contain monomeric polyisocyanate. Thus, substances and preparations containing, for example, more than 0.1% free MDI or TDI come under the law on

hazardous materials and have to be labeled accordingly. The obligation to do so involves special measures for packaging and transportation. The presence of monomeric unreacted starting diisocyanate often leads to problems during further processing. For instance, monomeric diisocyanates are capable of "migrating" from the coating or bond into the coated or bonded materials. Such migrating constituents are commonly known among experts as "migrates". By contact with moisture, the isocyanate groups of the migrates are continuously reacted to amino groups and other metabolites. In polyurethane integral foams which are used, for example, in the production of steering wheels for motor vehicles, such migrates are undesirable because contact of the amines formed from the migrated diisocyanates with the skin cannot be ruled out. Migrates are also undesirable in the packaging industry and particularly in the packaging of foods. On the one hand, the passage of the migrates through the packaging material can lead to contamination of the packaged product; on the other hand, depending on the quantity of migratable, free monomeric diisocyanate, long waiting times are necessary before the packaging material is "migrate-free" and can be used. The content of the amines, particularly primary aromatic amines, thus formed must be below the detection limit – based on aniline hydrochloride – of 0.2 micrograms aniline hydrochloride/100 ml sample (**Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BGVV, nach amtlicher Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG – Untersuchung von Lebensmitteln/Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wässrigen Prüflebensmitteln**). Another unwanted effect which can be caused by the migration of monomeric diisocyanates is the so-called antisealing effect in the production of bags or carrier bags from laminated plastic film. The laminated plastic films often contain a lubricant based on fatty acid amides. By reaction of migrated monomeric diisocyanate with the fatty acid amide and/or moisture, urea

compounds with a melting point above the sealing temperature of the plastic films are formed on the surface of the film. This leads to the formation between the films to be sealed of a "foreign" antisealing layer which counteracts the formation of a homogeneous sealing seam.

5           Accordingly, there is a high demand in the fields of application mentioned for the development of reactive polyurethanes and one- and two-component adhesives/sealants, assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams based thereon having a drastically reduced content of monomeric diisocyanates.

10           Thus, **EP-A-316 738** describes a process for the production of urethane polyisocyanates having a urethane-free starting diisocyanate content of at most 0.4% by weight by reaction of aromatic diisocyanates with polyhydric alcohols and subsequent removal of the unreacted excess starting diisocyanate, the removal of the excess starting diisocyanate by  
15           distillation taking place in the presence of an aliphatic polyisocyanate containing isocyanate groups.

**DE 3815237 A1** describes a process for reducing the monomer content of urethane- or isocyanurate-modified polyisocyanates based on 2,4-TDI or a mixture thereof containing up to 35% by weight 2,6-TDI or  
20           IPDI. The monomer content is reduced by optionally thin-layer distillation and subsequent reaction with water.

**EP-A-0 393 903** describes a process for the production of polyurethane prepolymers in which, in a first step, monomeric diisocyanate is reacted with a polyol. A catalyst is then added in a quantity sufficient for  
25           the conversion of a considerable part of the remaining isocyanate functionality into allophanate functionality. After the theoretical NCO content has been reached, the reaction is terminated by rapid cooling and addition of salicylic acid.

**WO 01/40342** describes reactive polyurethane sealant/adhesive  
30           compositions based on reaction products of polyols and high molecular



weight diisocyanates. In a first step, a diol component is reacted with a stoichiometric excess of monomeric diisocyanate to form a high molecular weight diisocyanate and the resulting high molecular weight diisocyanate is precipitated from the reaction mixture, for example by addition of a non-solvent for the high molecular weight diisocyanate. In a second step, the high molecular weight diisocyanate is reacted with a polyol to form an isocyanate-terminated reactive prepolymer.

**DE 4136490 A1** relates to low-migration, solventless two-component coating, sealing and adhesive systems of polyols and isocyanate prepolymers. The NCO prepolymers are prepared by reaction of polyol mixtures having an average functionality of 2.05 to 2.5 and at least 90 mol-% secondary hydroxyl groups and diisocyanates containing isocyanate groups differing in their reactivity in a ratio of the isocyanate groups to hydroxyl groups of 1.6 to 1.8:1. Table 1 on page 5 shows that MDI prepolymers prepared in accordance with the teaching of DE 4136490 A1 have a monomer content of greater than 0.3%.

Despite the prior art cited above, there continues to be a demand for reactive polyurethanes with a low percentage content of monomeric diisocyanates which are suitable both for use as reactive one- and two-component adhesives/sealants, more particularly for reactive hotmelt adhesives or lamination adhesives and for the production of assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams.

Accordingly, one problem addressed by the invention was to provide polyurethanes for use as adhesives or sealants which would be monomer-free or would have a low content of monomeric diisocyanates. Ideally, these polyurethanes would not have to be labeled as hazardous materials.

To achieve a low content of monomeric diisocyanates in the prior art, complicated and expensive purification steps have to be carried out. Specific examples include the removal of excess monomeric diisocyanates by selective extraction, for example with supercritical carbon dioxide, thin-

layer distillation, thin-film evaporation or precipitation of the reactive polyurethane from the reaction mixture containing monomeric diisocyanates. Accordingly, another problem addressed by the invention was to provide reactive polyurethanes which would have a low monomeric diisocyanate content without any need for complicated purification steps.

The solution to the problems stated above is defined in the claims and consists essentially in the provision of reactive polyurethanes with an NCO content of 4-12% NCO and a content of monomeric asymmetrical diisocyanates of 0.01 to 0.3% by weight, obtainable by reaction of

- I. at least one monomeric asymmetrical diisocyanate having a molecular weight of 160 g/mol to 500 g/mol with
- II. at least one diol having a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol,

the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups being 1.05:1 to 2.0:1,

- a) at a temperature of 20°C to 130°C, preferably 25°C to 100°C and more particularly 40 to 70°C,
  - b) optionally in the presence of a catalyst and
  - c) optionally in the presence of an aprotic solvent
- without additional working-up and purification steps.

The reactive polyurethane thus obtained contains 0.01 to 0.3% by weight, preferably 0.02 to 0.1% by weight and more particularly 0.02 to 0.08% by weight of monomeric asymmetrical diisocyanate.

Reactive polyurethanes in the context of the present invention are understood to be compounds which are solid, paste-like or liquid at room temperature, contain urethane groups and still have free isocyanate (NCO) groups.

The NCO content of the reactive polyurethane according to the invention is from 4 to 12% NCO, preferably from 4.5 to 10% NCO and more particularly from 5 to 8% NCO.

The Brookfield viscosity (as measured to **ISO 2555**) of the reactive

polyurethane according to the invention is in the range from 20 mPas to 3,000 mPas and preferably in the range from 25 mPas to 2,000 mPas at 100°C.

Monomeric asymmetrical diisocyanates in the context of the invention are aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates with a molecular weight of 160 g/mol to 500 g/mol which contain NCO groups differing in their reactivity to diols. The differing reactivity of the NCO groups of the diisocyanate is attributable to differently adjacent substituents to the NCO groups on the molecule which reduce the reactivity of one NCO group compared with the other NCO group, for example by steric screening and/or by different bonding of one NCO group to the rest of the molecule, for example in the form of a primary or secondary NCO group.

Examples of suitable aromatic asymmetrical diisocyanates are any isomers of toluene diisocyanate (TDI) either in pure form or in the form of a mixture of several isomers, naphthalene-1,5-diisocyanate (NDI), naphthalene-1,4-diisocyanate (NDI), diphenylmethane-2,4'-diisocyanate (MDI) and mixtures of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with the 2,4'-MDI isomer and 1,3-phenylene diisocyanate.

Examples of suitable cycloaliphatic asymmetrical diisocyanates include 1-isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane or hydrogenation products of the aromatic diisocyanates mentioned above, more particularly hydrogenated MDI in the form of the pure isomer, preferably hydrogenated 2,4'-MDI.

Examples of aliphatic asymmetrical diisocyanates are 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethylhexane, 1,6-diisocyanato-2,4,4-trimethylhexane and lysine diisocyanate.

The use of 2,2'/2,4'/4,4'-MDI mixtures containing more than 75% of the 2,4'-MDI isomer, for example for the production of polyurethane (PUR) adhesives, is well-known. According to the invention, diphenylmethane-

2,4'-diisocyanate (2,4'-MDI) containing less than 25%, preferably less than 5% and more particularly less than 2.5% 4,4'-MDI and 2,2'-MDI is used as the monomeric asymmetrical diisocyanate. In one particular embodiment, the 2,2'-MDI content is under 0.4%.

5           In another particular embodiment of the invention, the polyisocyanates or capped polyisocyanates are added to the reaction mixture of monomeric asymmetrical diisocyanate and diol after most of the monomeric asymmetrical diisocyanate has reacted.

          In another particular embodiment of the invention, the more reactive  
10       NCO group of the monomeric asymmetrical diisocyanate is selectively blocked with a protective group. The blocking agent is selected so that it is not eliminated during the reaction of the less reactive NCO group of the blocked monomeric asymmetrical diisocyanate with the corresponding polyol, i.e. the reaction takes place under relatively mild conditions, for  
15       example at temperatures of up to at most 70°C and optionally in the presence of an apolar solvent. Overcoming the isocyanate blockade and hence activating the reactive adhesive produced with the blocked isocyanate requires thermal activation. Activation temperatures for such  
PU reactive adhesives are in the range from 70°C to 180°C.

20           The blocking agent is preferably removed from the reaction mixture, for example by distillation, during or after the activation step. Blocking may be carried out with the usual blocking agents, for example butanone oxime, phenol, ethyl acetoacetate, malonic ester, dimethylpyrazole or caprolactam. Caprolactam is preferably used, although combinations of several of the  
25       compounds mentioned are may also be used.

          The diols used for the production of the reactive polyurethanes according to the invention have a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol and preferably 200 g/mol to 1,500 g/mol. The OH value of the diol as determined to **DIN 53240** is crucial to the molecular weight. Basically, any  
30       linear or lightly branched C<sub>2-18</sub> alkanediols may be used for this purpose. In

addition, low molecular weight polyethers and low molecular weight alkoxylation products of aromatic dihydroxy compounds (diphenols) may be used. Diols containing secondary hydroxy groups are particularly suitable. Examples of the diols to be used in accordance with the invention are

5 ethylene glycol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, 2,2-dimethylpropane-1,3-diol, 2-methyl propanediol, hexane-1,6-diol, 2,4,4-trimethylhexane-1,6-diol, 2,2,4-trimethylhexane-1,6-diol, 1,4-cyclohexane dimethanol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, poly(oxytetramethylene)glycol,

10 homopolymers of polyethylene glycol with an average molecular weight (number average  $M_n$ ) of up to 2,000, homopolymers of propylene glycol with an average molecular weight (number average  $M_n$ ) of up to 2,000, block copolymers and statistical (random) copolymers of ethylene glycol and propylene glycol with an average molecular weight (number average

15  $M_n$ ) of up to 2,000, alkoxylation products of bisphenol A, alkoxylation products of bisphenol F, isomeric dihydroxyanthracenes, isomeric dihydroxynaphthalenes, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone with up to 8 alkoxy units per aromatic hydroxy group or mixtures of the diols mentioned.

In addition, reaction products of low molecular weight polyhydric

20 alcohols with alkylene oxides, so-called polyethers, are used as diols. The alkylene oxides preferably contain 2 to 4 carbon atoms. Suitable reaction products are, for example, those of ethylene glycol, propylene glycol, isomeric butanediols, hexanediols or 4,4'-dihydroxy diphenylpropane with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide or mixtures of two or

25 more thereof.

In one particular embodiment of the invention, the monomeric asymmetrical diisocyanates are reacted with a mixture of diol and polyol. This mixture preferably contains 1 to 40% by weight of a polyol from the group consisting of glycerol, trimethylol ethane or trimethylol propane,

30 pentaerythritol or sugar alcohols or a mixture of two or more thereof; the

polyols may be reacted with the above-mentioned alkylene oxides to form polyether polyols. Both random and block polyether polyols with a molecular weight of about 100 g/mol to 1,800 g/mol are suitable.

In another particular embodiment of the invention, a mixture of a diol  
5 having a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol and a polyol having a molecular weight ( $M_n$ ) of 2,000 g to 20,000 g/mol and preferably in the range from 4,000 to 8,000 g/mol is used. The polyol may be, for example, a polymer selected from the group consisting of polyesters, polyethers, polyacetals and polycarbonates. The percentage content of the polyol in  
10 the mixture with diol is between 5 and 30% by weight.

The reactive polyurethanes according to the invention preferably also contain catalysts which accelerate the formation of the reactive polyurethane during the production process. It has surprisingly been found that the use of, above all, organometallic compounds as the catalyst leads  
15 to polyurethanes with a very small residual monomer content. Catalysts suitable for use in accordance with the invention include, for example, the organometallic compounds of tin, lead, iron, titanium, bismuth or zirconium, such as tetraisopropyl titanate, lead phenyl ethyl dithiocarbamate, tin(II) salts of carboxylic acids, for example tin(II) acetate, ethylhexoate and  
20 diethylhexoate. Another class of compounds are the dialkyl tin(IV) carboxylates. The carboxylic acids contain 2, preferably at least 10 and more particularly 14 to 32 carbon atoms. Dicarboxylic acids may also be used. Acids which may be expressly mentioned include adipic acid, maleic acid, fumaric acid, malonic acid, succinic acid, pimelic acid, terephthalic acid, phenylacetic acid, benzoic acid, acetic acid, propionic acid and 2-  
25 ethylhexanoic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid and stearic acid. According to the invention, particularly preferred catalysts are organometallic compounds from the group of tin(IV) compounds. Actual compounds are dibutyl and dioctyl tin diacetate,  
30 maleate, bis-(2-ethylhexoate), dilaurate, dichloride, bisdodecyl mercaptide;

tributyl tin diacetate; bis-( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)-tin dilaurate and bis-( $\beta$ -acetylethyl)-tin dilaurate.

Tin oxides and sulfides and tin thiolates may also be used. Actual examples include bis-(tributyltin)-oxide, bis-(trioctyltin)-oxide, dibutyl and  
5 dioctyl tin bis-(2-ethylhexylthiolate), dibutyl and dioctyl tin didodecyl thiolate, bis-( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)-tin didodecyl thiolate, bis-( $\beta$ -acetylethyl)-tin bis-(2-ethylhexylthiolate), dibutyl and dioctyl tin didodecyl thiolate, butyl and octyltin tris-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate), dibutyl and dioctyl tin bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate), tributyl and trioctyl tin bis-(thioglycolic  
10 acid-2-ethylhexoate) and butyl and octyl tin tris-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate), dibutyl and dioctyl tin bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate), tributyl and trioctyl tin bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate) with the general formula  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ , where R is a  $C_{4-8}$  alkyl group, bis-( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)-tin bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate),  
15 bis-( $\beta$ -methoxycarbonylethyl)-tin bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate) and bis-( $\beta$ -acetylethyl)-tin bis-(thioethyleneglycol-2-ethylhexoate) and bis-( $\beta$ -acetylethyl)-tin bis-(thioglycolic acid-2-ethylhexoate).

Suitable organobismuth compounds are, in particular, bismuth  
20 carboxylates, the carboxylic acids containing 2 to 20 carbon atoms and preferably 4 to 14 carbon atoms. Acids which may be expressly mentioned include butyric acid, caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachic acid, isobutyric acid and 2-ethylhexanoic acid. Mixtures of bismuth carboxylates with other metal  
25 carboxylates, for example tin carboxylates, may also be used.

Other suitable catalysts are bases, such as alkali metal hydroxides, alcoholates and phenolates. However, it is pointed out that these catalysts could catalyze unwanted secondary reactions, for example trimerization.

The present invention also relates to a process for the production of  
30 reactive polyurethanes with an NCO content of 4 to 12% NCO and a

content of monomeric asymmetrical diisocyanates of 0.01 to 0.3% by weight by reaction of

- I. at least one monomeric asymmetrical diisocyanate having a molecular weight of 160 g/mol to 500 g/mol with
- 5 II. at least one diol having a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol,

the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups being 1.05:1 to 2.0:1,

- a) at a temperature of 20°C to 130°C and preferably at a temperature of 25°C to 100°C,
  - 10 b) optionally in the presence of a catalyst and
  - c) optionally in the presence of an aprotic solvent
- without additional working-up and purification steps.

The reaction of the monomeric asymmetrical diisocyanates with the diols takes place at a temperature in the range from 20°C to 130°C, preferably at a temperature in the range from 25°C to 100°C and more particularly at a temperature in the range from 40 to 75°C.

In one particular embodiment, the reaction of the monomeric asymmetrical diisocyanates with the diols is carried out at room temperature. In another particular embodiment, the reaction of the monomeric asymmetrical diisocyanates with the diols takes place between 50°C and 80°C without continuous mechanical mixing, for example by stirring, of the reaction mixture,

This has the advantage that, rather than in a reactor, the reaction can be carried out in a vat, container or tank.

25 In one particularly preferred embodiment, the reaction is carried out between 30°C and 100°C in the presence of a tin(IV) compound as catalyst.

The NCO:OH ratio in the first stage of the reaction is 1.1 to 2.0:1, preferably 1.2 to 1.95:1 and more particularly 1.4 to 1.9:1.

30 In another preferred embodiment, the selectivity of the reaction is



further increased by reacting the monomeric asymmetrical diisocyanates with the diols in aprotic solvents. The percentage by weight of monomeric asymmetrical diisocyanates and diols in the mixture containing the aprotic solvent is from 20 to 80% by weight, preferably from 30 to 60% by weight and more particularly from 35 to 50% by weight. The reaction in the aprotic solvents takes place at temperatures in the range from 20°C to 100°C, preferably at temperatures in the range from 25°C to 80°C and more particularly at temperatures in the range from 40°C to 75°C. Aprotic solvents in the context of the invention are, for example, halogen-containing organic solvents, preferably acetone, methyl isobutyl ketone or ethyl acetate.

In another particular embodiment, the solvent is distilled off after termination of the reaction. The reactive polyurethane obtained contains at most 0.3% by weight, preferably at most 0.1% by weight and more particularly at most 0.03% by weight monomeric diisocyanate, based on the reactive polyurethane. The percentage by weight of the monomeric diisocyanate is determined by gas chromatography, by high-pressure liquid chromatography (HPLC) or by gel permeation chromatography (GPC).

The Brookfield viscosity of the reactive polyurethane according to the invention at 100°C, as measured to **ISO 2555**, is in the range from 20 mPas to 3,000 mPas, preferably in the range from 50 mPas to 1,500 mPas and more particularly in the range from 100 mPas to 1,000 mPas.

In a second stage, the monomer-free or low-monomer reactive polyurethane thus produced is reacted with polyols in known manner at 90°C to 150°C and preferably at 110°C to 130°C to form an isocyanate-terminated reactive polyurethane composition. The NCO:OH ratio is 1.2:1 to 5:1. Since the reactive polyurethane is already very largely monomer-free, higher NCO:OH ratios of up to 10:1 may also be used in the second reaction stage.

Several relatively high molecular weight polyhydroxy compounds

may be used as the polyols. Suitable polyols are, preferably, the polyhydroxy compounds containing two or three hydroxyl groups per molecule which are liquid, glass-like and amorphous or crystalline at room temperature and which have molecular weights in the range from 400 to 20,000 and preferably in the range from 1,000 to 6,000. Examples are difunctional and/or trifunctional polypropylene glycols although statistical and/or block copolymers of ethylene oxide or propylene oxide may also be used. Another group of preferred polyethers are the polytetramethylene glycols (poly(oxytetramethylene)glycol, poly-THF) obtained, for example, by the acidic polymerization of tetrahydrofuran. The molecular weight of the polytetramethylene glycols is in the range from 600 to 6,000 and preferably in the range from 800 to 5,000.

Other suitable polyols are the liquid, glass-like and amorphous or crystalline polyesters obtainable by condensation of di- or tricarboxylic acids such as, for example, adipic acid, sebacic acid, glutaric acid, azelaic acid, suberic acid, undecanedioic acid, dodecanedioic acid, 3,3-dimethylglutaric acid, terephthalic acid, isophthalic acid, hexahydrophthalic acid, dimer fatty acid or mixtures thereof with low molecular weight diols or triols such as, for example, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, octane-1,8-diol, decane-1,10-diol, dodecane-1,12-diol, dimer fatty alcohol, glycerol, trimethylol propane or mixtures thereof.

Another group of polyols suitable for use in accordance with the invention are the polyesters based on  $\epsilon$ -caprolactone (also known as "polycaprolactones"). However, polyester polyols of oleochemical origin may also be used. Oleochemical polyester polyols may be obtained, for example, by complete ring opening of epoxidized triglycerides of a fatty mixture containing at least partly olefinically unsaturated fatty acids with one or more alcohols containing 1 to 12 carbon atoms and subsequent partial transesterification of the triglyceride derivatives to form alkyl ester

polyols with 1 to 12 carbon atoms in the alkyl group. Other suitable polyols are polycarbonate polyols and dimer diols (Henkel and also castor oil and derivatives thereof. The hydroxyfunctional polybutadienes known, for example, by the commercial name of "Poly-bd" may also be used as  
5 polyols for the compositions according to the invention.

In another particular embodiment of the invention, a compound containing both at least one functional group polymerizable by irradiation and at least one acidic hydrogen atom is used in the second stage of the reaction. A compound containing an acidic hydrogen atom is understood to  
10 be a compound which contains an active hydrogen atom attached to an N, O or S atom which can be determined by the Zerewitinoff test. This definition encompasses in particular the hydrogen atoms of water, carboxy, amino, imino, hydroxy and thiol groups.

Irradiation is understood in particular to be exposure to UV light or  
15 electron beams. In a particularly preferred embodiment, the compound contains a group containing an olefinically unsaturated double bond as the functional group polymerizable by exposure to UV light or to electron beams. The molecular weight of the compound is in the range from 100 to 15,000 g/mol, preferably in the range from 100 to 10,000 g/mol and more  
20 particularly in the range from 100 to 8,000 g/mol.

Any of the polymeric compounds typically used in adhesives are suitable, including for example polyacrylates, polyesters, polyethers, polycarbonates, polyacetals, polyurethanes, polyolefins or rubber polymers, such as nitrile or styrene/butadiene rubber, providing it contains at least  
25 one functional group polymerizable by exposure to UV light or to electron beams and at least one acidic hydrogen atom.

However, polyacrylates, polyester acrylates, epoxy acrylates or polyurethane acrylates are preferably used because these polymers offer a particularly simple way of arranging the functional groups required in  
30 accordance with the invention on the polymer molecule.

Linear and/or lightly branched polyacrylates containing OH groups are suitable. Such polyacrylates are obtainable, for example, by polymerization of ethylenically unsaturated monomers containing OH groups. Monomers such as these are obtainable, for example, by esterification of ethylenically unsaturated carboxylic acids and dihydric alcohols, the alcohol generally being present in only a slight excess. Ethylenically unsaturated carboxylic acids suitable for this purpose are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid or maleic acid. Corresponding OH-functional acrylate esters or hydroxyalkyl (meth)acrylates are, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or 3-hydroxypropyl methacrylate, or mixtures of two or more thereof. Acrylate copolymer polyols can be obtained, for example, by the radical copolymerization of acrylates or methacrylates with hydroxyfunctional acrylic acid and/or methacrylic acid compounds, such as hydroxyethyl (meth)acrylate or hydroxypropyl (meth)acrylate. As a result of this method of production, the hydroxyl groups in these polyols are generally statistically distributed so that the polyols are either linear or lightly branched polyols with an average OH functionality. Although the difunctional compounds are preferred for the polyols, polyols of higher functionality may also be used, at least in small quantities.

In certain circumstances, particularly where water is present, for example on moist surfaces, carbon dioxide can be given off from reactive adhesives based on NCO-terminated polyurethane prepolymers, which can have adverse effects on the surface structure for example. In addition, such reactive adhesives often do not adhere to smooth inert surfaces, for example to surfaces of glass, ceramics, metal or the like, so that a primer sometimes has to be applied before the reactive adhesives. In order to ensure a firm and durable bond between polyurethane-based reactive adhesives and, for example, the surfaces mentioned above, an

organosilicon compound, preferably an alkoxysilane group, corresponding to general structural formula (I) below is preferably used as the reactive terminal group in the second stage of the reaction:



in which X is a substituent containing at least one reactive functional group with acidic hydrogen, for example a substituent which contains at least one OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, COOH or anhydride group or a mixture of two or more such groups. In a preferred embodiment of the invention, X stands for OH, SH, H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH, (HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N or NH<sub>2</sub>, A stands for CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> or CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> or for a linear or branched, saturated or unsaturated alkylene group containing 2 to about 12 carbon atoms or for an arylene group containing about 6 to about 18 carbon atoms or for an arylene alkylene group containing about 7 to about 19 carbon atoms or for an alkyl-, cycloalkyl- or aryl-substituted siloxane group containing about 1 to about 20 Si atoms, Z stands for -O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> or for a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group or alkoxy group containing 2 to about 12 carbon atoms and R stands for -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> or for a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group containing 2 to about 12 carbon atoms. In a preferred embodiment of the invention, the variable n has a value of 0, 1 or 2.

In principle, the choice of the polyol or polyols is determined by the intended application of the polyurethane composition containing reactive terminal isocyanate groups. In the case of highly viscous or paste-like liquid adhesives/sealants, liquid polyols are preferably at least predominantly used. In the case of two-component adhesives/sealants, one component may contain the polyurethane compositions with reactive terminal isocyanate groups while the second component may contain a hydroxyfunctional polyol or hydroxyfunctional polyurethane. However, the

reactive polyurethane according to the invention may also be used as a hardener for a hydroxyfunctional component, the hydroxyfunctional component containing either one or more of the polyols mentioned above or a hydroxyfunctional polyurethane prepolymer.

5           Where the reactive polyurethanes according to the invention are used for the production of reactive hotmelt adhesives (PUR hotmelts), the polyol components are selected so that the composition is solid at room temperature. This can be done on the one hand by using amorphous and/or solid crystalline polyhydroxy compounds or, on the other hand, by  
10       using a considerable percentage of short-chain polyhydroxy compounds because the high concentration of urethane groups means that these compositions are also solid at room temperature. Selection criteria for the polyols can be found, for example, in the article by H.F. Huber and H. Müller in **“Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters”**,  
15       **Adhesive Age, November, 1987, pages 32 to 35.**

PUR hotmelts known from the literature solidify on cooling through crystallization or amorphous solidification of the soft segment (for example a polyester block). A reactive polyurethane with a melting point of 80°C to 120°C is obtained by reaction of 2,4'-MDI containing more than 97% 2,4'-  
20       MDI and predominantly crystalline diols with a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol. This polyurethane is applied to the substrates to be bonded as a hotmelt in combination with, in particular, liquid polyol hardeners using conventional application techniques and provides for rapid setting with high early strength during cooling.

25           In order to accelerate the formation of the reactive polyurethane composition during production and/or moisture-induced crosslinking after application of the adhesive/sealant, aliphatic tertiary amines may also be added to the reactive polyurethane according to the invention in addition to the organometallic catalysts already mentioned. Suitable tertiary amines  
30       also include those which additionally contain isocyanate-reactive groups,

more particularly hydroxyl and/or amino groups. Examples of such tertiary amines are dimethyl monoethanolamine, diethyl monoethanolamine, methylethyl monoethanolamine, triethanolamine, trimethanolamine, tripropanolamine, tributanolamine, trihexanolamine, tripentanolamine, 5 tricyclohexanolamine, diethanol methylamine, diethanol ethylamine, diethanol propylamine, diethanol butylamine, diethanol pentylamine, diethanol hexylamine, diethanol cyclohexyl amine, diethanol phenyl amine and ethoxylation and propoxylation products thereof, diazabicyclooctane (DABCO), triethyl amine, dimethyl benzyl amine (Desmorapid DB, BAYER), 10 bis-dimethylaminoethyl ether (Catalyst A 1, UCC), tetramethyl guanidine, bis-dimethylaminomethylphenol, 2-(2-dimethylaminoethoxy)-ethanol, 2-dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl ether, bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N,N-dimethyl piperazine, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, or even unsaturated bicyclic amines, for example 15 diazabicycloundecane (DBU) and Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-tetramethylbutane-1,3-diamine, N,N,N,N-tetramethylpropane-1,3-diamine and N,N,N,N-tetramethylhexane-1,6-diamine. The catalysts may also be present in oligomerized or polymerized form, for example as N-methylated polyethylene imine.

20 However, most particularly preferred catalysts are derivatives of morpholine. Examples of suitable morpholino compounds are bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(4-morpholino) ethyl) amine, bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amine, tris(2-(4-morpholino) ethyl) amine, tris(2-(4-morpholino) propyl) amine, 25 tris(2-(4-morpholino) butyl) amine, tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl) amine, tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amine, tris(2-(2-methyl-4-morpholino) ethyl) amine or tris(2-(2-ethyl-4-morpholino) ethyl) amine, dimethyl aminopropyl morpholine, bis-(morpholinopropyl)-methylamine, diethylaminopropyl morpholine, bis-(morpholinopropyl)-ethylamine, bis- 30 (morpholinopropyl)-propylamine, morpholinopropyl pyrrolidone or N-

morpholinopropyl-N'-methyl piperazine, 2,2'-dimorpholinodiethyl ether (DMDEE) or di-2,6-dimethylmorpholinoethyl) ether.

The above-mentioned morpholine derivatives show particularly high catalytic activity, particularly in the water(moisture)/isocyanate reaction.

5 Accordingly, even very low catalyst concentrations are highly effective for the crosslinking or curing of the reactive adhesives/sealants, assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams. The concentration of the catalyst added to the reactive polyurethane according to the invention in the adhesive formulation may be between 0.001 and 2%  
10 by weight and is preferably between 0.02 and 0.9% by weight.

In addition, the reactive polyurethane according to the invention or the reactive polyurethane composition according to the invention may optionally contain stabilizers, adhesion-promoting additives, such as tackifying resins, fillers, pigments, plasticizers and/or solvents.

15 "Stabilizers" in the context of the present invention are, on the one hand, stabilizers which stabilize the viscosity of the reactive polyurethane or the reactive polyurethane composition during production, storage and application. Stabilizers suitable for this purpose are, for example, monofunctional carboxylic acid chlorides, monofunctional highly reactive  
20 isocyanates and also non-corrosive inorganic acids, for example benzoyl chloride, toluenesulfonyl isocyanate, phosphoric acid or phosphorous acid. Other suitable stabilizers in the context of the invention are antioxidants, UV stabilizers and hydrolysis stabilizers. The choice of these stabilizers is determined on the one hand by the principal components of the reactive  
25 polyurethane or the reactive polyurethane composition and, on the other hand, by the application conditions and the stressing which the cured product can be expected to undergo. If the reactive polyurethane or the reactive polyurethane composition consists predominantly of polyether units, antioxidants, optionally in combination with UV stabilizers, are mainly  
30 required. Examples of such stabilizers are the commercially available



sterically hindered phenols and/or thioethers and/or substituted benzotriazoles or the sterically hindered amines of the HALS (hindered amine light stabilizer) type.

If the reactive polyurethane or the reactive polyurethane composition  
5 consists largely of polyester units, hydrolysis stabilizers, for example of the carbodiimide type, may be used.

If the reactive polyurethanes according to the invention or the reactive polyurethane compositions according to the invention are used in hotmelt adhesives, lamination adhesives or adhesive/sealing compounds,  
10 they may contain tackifying resins, for example abietic acid, abietic acid esters, terpene resins, terpene/phenol resins or hydrocarbon resins, and also fillers (for example silicates, talcum, calcium carbonates, clays or carbon black), plasticizers (for example phthalates) or thixotropizing agents (for example bentones, pyrogenic silicas, urea derivatives, fibrillated  
15 or pulped chopped strands) or dye pastes or pigments.

Migratable polyisocyanates are particularly suitable as adhesion-strengthening additives, preferably in reactive hotmelt adhesives. These migratable polyisocyanates should have a considerably lower vapor pressure than MDI. Suitable migratable, adhesion-strengthening  
20 polyisocyanates with a considerably lower vapor pressure than MDI are mainly triisocyanates such as, for example, thiophosphoric acid tris-(p-isocyanatophenyl ester), triphenyl methane-4,4',4''-triisocyanate and, in particular, the various isomeric trifunctional homologs of diphenyl methane diisocyanate (MDI). The homologs in question mainly include isocyanato-  
25 bis-((4-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 2-isocyanato-4-((3-isocyanatophenyl)-methyl)-1-((4-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 4-isocyanato-1,2-bis-((4-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 1-isocyanato-4-((2-isocyanatophenyl)-methyl)-2-((3-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 4-isocyanato- $\alpha$ -1-(o-isocyanatophenyl)- $\alpha$ ,3-(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-  
30 isocyanato-(o-isocyanatophenyl)- $\alpha'$ -(p-isocyanatophenyl)-m-xylene, 2-

isocyanato-1,3-bis-((2-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 2-isocyanato-1,4-bis-((4-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, isocyanato-bis-((isocyanatophenyl)-methyl)-benzene, 1-isocyanato-2,4-bis-((bis-((4-isocyanatophenyl)-methyl)-benzene and mixtures thereof, optionally with a  
5 small amount of higher homologs. Since the trifunctional homologs of diphenyl methane diisocyanate are produced similarly to diphenyl methane diisocyanate by condensation of formaldehyde with aniline and subsequent phosgenation, the technical mixture of the trifunctional homologs of MDI also contains diisocyanate, although it should not be present in quantities  
10 of more than 20% by weight, based on the triisocyanate mixture; the percentage content of polyisocyanates having a functionality of 4 or higher should be no more than 25% by weight.

In addition, adducts of diisocyanates and low molecular weight triols, more particularly the adducts of aromatic diisocyanates and triols, for  
15 example trimethylol propane or glycerol, are also suitable as triisocyanates. The above-mentioned limitations in regard to the diisocyanate content and the content of polyisocyanates with a higher functionality apply to these adducts also.

Aliphatic triisocyanates, such as for example the biuretization  
20 product of hexamethylene diisocyanate (HDI) or the isocyanuratization of HDI or even the same trimerization products of isophorone diisocyanate (IPDI) are also suitable for the compositions according to the invention providing the percentage content of diisocyanates is less than 1% by weight and the percentage content of tetra- and higher isocyanates is no  
25 more than 25% by weight.

By virtue of their ready availability, the above-mentioned trimerization products of HDI and IPDI are particularly preferred.

The migratable polyisocyanates mentioned above may be directly used in the second reaction stage for the production of the reactive  
30 polyurethane composition. Another possibility is to incorporate the

adhesion-strengthening migratable polyisocyanates separately in a subsequent formulation step.

Where the compositions according to the invention are used as lamination adhesives, epoxy resins, phenolic resins, novolaks, resols or  
5 melamine resins and the like may be added to achieve certain additional properties, such as thermal and chemical stability. In addition, the reactive polyurethane compositions may even be prepared in the form of solutions, preferably in polar aprotic solvents, in this case. The preferred solvents have a boiling range of around 50°C to 140°C. Although halogenated  
10 hydrocarbons are also suitable, ethyl acetate, methyl ethyl ketone (MEK) and acetone are most particularly preferred.

The reactive polyurethanes according to the invention and the reactive polyurethane compositions produced from them are used in reactive one- and two-component adhesives/sealants, assembly foams, potting compounds and in flexible, rigid and integral foams. In the same way as typical known polyurethane adhesives/sealants for example, they are used as reactive one- or two-component adhesives/sealants, as  
15 reactive hotmelt adhesives or as solvent-containing adhesives in one or two-component form. The major advantage over known reactive one- and two-component adhesives/sealants, assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams lies in the significantly low percentage of physiologically problematic monomeric diisocyanates with a molecular weight below 500 g/mol. Another advantage over known low-monomer reactive polyurethanes is an economic one because the low monomer  
20 content is achieved without complicated and expensive working-up steps. The moderate, selective reaction gives reactive polyurethanes which are free, for example, from the secondary products typically formed in thermal working-up steps, such as crosslinking or depolymerization products. The selective reaction of asymmetrical diisocyanates with secondary diols gives  
25

sterically shielded reactive polyurethanes which in turn give polyurethane hotmelt adhesives with excellent melt stability.

The following Examples are intended to illustrate the invention.

5

## Examples

### 1. Production of reactive polyurethanes

The reactive polyurethanes listed in Table 1 were produced by heating a pure 2,4'-MDI containing at least 97.5% 2,4'-isomers as the monomeric asymmetrical diisocyanate to a temperature of 50°C. The heating was then switched off and commercially available polypropylene glycol with a molecular weight of ca. 760 was added over a period of 10 minutes. The mixture was acidified by addition of 0.03% tosyl isocyanate. The reaction was continued for 22 hours at a reaction temperature of 60°C (thermostat) and for 4 hours at a reaction temperature of 130°C.

The NCO:OH ratio is shown in the "Index" column of Table 1.

**Table 1**

Product	Index	Reaction temperature	Catalyst	MDI content
A	1.7	130°C	None	1.4%
B	1.7	60°C	None	0.9%
C	1.5	130°C	None	0.5%
D	1.5	60°C	None	0.2%
E	1.5	60°C	0.1% DMDEE	0.18%
F	1.5	60°C	0.01% DBTL	0.06%

**Table 2**

Product	NCO content		Viscosity at 130°C
	Theoretical	Observed	
D	3.66%	3.52%	210 mPas
F	3.66%	3.35%	370 mPas

## **2. Reaction of the reactive polyurethanes with polyols**

The reactive polyurethane F (Table 1) and commercially available pure 4,4'-MDI were reacted with a hydroxyfunctional polyester of dodecanedioic acid and hexane-1,6-diol with an OH value of 30 in known manner at a reaction temperature of 130°C and an index value of 2.2.

**Table 3**

	<b>PU Composition of Dynacoll 7380 and</b>	
	<b>Product F (invention)</b>	<b>4,4'-MDI (comparison)</b>
Viscosity at 130°C	24,800 mPas	6,200 mPas
Open time	70 s	45 s
Setting time	25 s	25 s
MDI monomer content	<0.1% (at detection limit)	2.9%

The PU composition of Table 3, column 1 shows favorable properties as a reactive hotmelt adhesive.

Adhesion to plastics, such as for example ABS and flexible PVC films for the sheathing of window profiles, is very good, even after ageing for 7 days at 95°C/5% relative humidity. By contrast, the PU composition of Table 3, column 2 becomes brittle and peels off.

**CLAIMS**

1. Reactive polyurethanes with an NCO content of 4 to 12% NCO and a content of monomeric asymmetrical diisocyanates of 0.01 to 0.3% by weight, obtainable by reaction of
  - I. at least one monomeric asymmetrical diisocyanate having a molecular weight of 160 g/mol to 500 g/mol with
  - II. at least one diol having a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol,the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups being 1.05:1 to 2.0:1,
  - a) at a temperature of 20°C to 130°C,
  - b) optionally in the presence of a catalyst and
  - c) optionally in the presence of an aprotic solvent without additional working-up and purification steps.
2. Reactive polyurethanes as claimed in claim 1, characterized in that they have a Brookfield viscosity at 100°C, as measured to ISO 2555, in the range from 20 mPas to 3,000 mPas.
3. Reactive polyurethanes as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the monomeric asymmetrical diisocyanate is selected from the group of aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates, more particularly any isomers of toluene diisocyanate (TDI) either in pure form or in the form of a mixture of several isomers, naphthalene-1,5-diisocyanate (NDI), naphthalene-1,4-diisocyanate (NDI), diphenylmethane-2,4'-diisocyanate (MDI) and mixtures of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with the 2,4'-MDI isomer, 1,3-phenylene diisocyanate, 1-isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethylhexane, 1,6-diisocyanato-2,4,4-trimethylhexane and lysine diisocyanate.
4. Reactive polyurethanes as claimed in claim 3, characterized in that the asymmetrical diisocyanate is diphenylmethane-2,4'-diisocyanate (2,4'-MDI) with a 4,4'-MDI and 2,2'-MDI content of less than 25%.

5. Reactive polyurethanes as claimed in claim 1, characterized in that the diol is a linear or lightly branched C<sub>2-18</sub> alkanediol.

6. Reactive polyurethanes as claimed in claim 1, characterized in that the catalyst is an organometallic compound of tin, lead, iron, titanium, bismuth or zirconium, such as tetraisopropyl titanate, lead phenyl ethyl dithiocarbamate, tin(II) salts of carboxylic acids, for example tin(II) acetate, ethylhexoate and diethylhexoate.

7. A process for the production of the reactive polyurethanes claimed in one or more of claims 1 to 6 by reaction of

- 10 I. at least one monomeric asymmetrical diisocyanate having a molecular weight of 160 g/mol to 500 g/mol with
- II. at least one diol having a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol,

the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups being 1.05:1 to 2.0:1,

- 15 a) at a temperature of 20°C to 130°C and preferably at a temperature of 25°C to 100°C,
- b) optionally in the presence of a catalyst and
- c) optionally in the presence of an aprotic solvent
- without additional working-up and purification steps.

20 8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the reaction is carried out between 30°C and 130°C in the presence of a tin(IV) compound as catalyst.

9. The use of the reactive polyurethane claimed in at least one of claims 1 to 6 produced by the process claimed in claim 7 or 8 for the production of reactive one- or two-component adhesives/sealants.

10. The use of the reactive polyurethane claimed in claim 9 for the production of reactive hotmelt adhesives and solventless or solvent-containing lamination adhesives.

11. The use of the reactive polyurethane claimed in at least one of claims 1 to 6 produced by the process claimed in claim 7 or 8 for the

30

production of assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams.



**CLAIMS**

1. A process for the production of reactive polyurethanes containing free isocyanate groups from monomeric asymmetrical diisocyanates and polyhydric alcohols, in which the monomeric asymmetrical diisocyanates are reacted with polyhydric alcohols, characterized in that
- 5
- diphenylmethane-2,4'-diisocyanate (2,4'-MDI) containing less than 5% 4,4'-MDI and 2,2'-MDI, the 2,2'-MDI content being under 0.4%, is used as the monomeric asymmetrical diisocyanate,
  - at least one diol with a molecular weight of 60 g/mol to 2,000 g/mol

10

  - is used as the polyhydric alcohol and
  - the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups is adjusted to a value of 1.05:1 to 2.0:1 and
  - an organometallic compound is optionally added as catalyst.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the reactive
- 15
- polyurethane has a Brookfield viscosity at 100°C, as measured to ISO 2555, in the range from 20 mPas to 3,000 mPas.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the content of monomeric asymmetrical diisocyanate in the reactive polyurethane is 0.01 to 0.3% by weight.
- 20
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that at least one linear or lightly branched C<sub>2-18</sub> alkanediol is used as the diol.
5. A process as claimed in at least one of claims 1 to 4, characterized in that the catalyst is an organometallic compound of tin, lead, iron, titanium, bismuth or zirconium, such as tetraisopropyl titanate, lead phenyl
- 25
- ethyl dithiocarbamate, tin(II) salts of carboxylic acids, for example tin(II) acetate, ethylhexoate and diethylhexoate.
6. A process as claimed in at least one of claims 1 to 5, characterized in that the reaction is carried out between 30°C and 130°C in the presence of a tin(IV) compound as catalyst.
- 30
7. A process as claimed in at least one of claims 1 to 6, characterized

in that the reaction is carried out at 40 to 75°C.

8. A process as claimed in at least one of claims 1 to 7, characterized in that the ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups is adjusted to a value of 1.05:1 to 1.5:1.

5 9. Reactive polyurethane containing free isocyanate groups obtainable by the process claimed in at least one of claims 1 to 8.

10. One- or two-component sealants/adhesives containing the reactive polyurethanes claimed in claim 9.

11. The use of a reactive polyurethane produced by the process claimed  
10 in at least one of claims 1 to 8 for the production of reactive one- or two-component adhesives/sealants.

12. The use of the reactive polyurethane claimed in claim 11 for the production of reactive hotmelt adhesives and solventless or solvent-containing lamination adhesives.

15 13. The use of a reactive polyurethane produced by the process claimed in at least one of claims 1 to 8 for the production of assembly foams, potting compounds and flexible, rigid and integral foams.